BEITRÄGE ZUR KENNTNISS
DER
SUBSTITUIRTEN BENZOËSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.
VON

AUGUST WILHELM BUECHER
AUS WIESBADEN.

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN
1886.

Seiner

theuren Mutter in Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Von den sechs isomeren Dichlorbenzoësäuren, welche zum Theil erst in jüngster Zeit bekannt wurden, unterwarf ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus die bereits in der Literatur mit α-Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 201° C.) und β-Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 156° C.) bezeichneten als Gegenstand vorliegender Untersuchung.

Von diesen beiden gechlorten Säuren kannte man bis jetzt keine Nitroverbindung, obgleich sich mit der Darstellung dieser Derivate schon in früheren Jahren, jedoch ohne Erfolg, mehrere Chemiker beschäftigt haben.

Ferner war die Constitution der β-Säure nicht mit Sicherheit festgestellt, so dass noch heute in den verschiedenen Lehr- und Handbüchern über die Stellung der Chloratome die verschiedensten Ansichten herrschen.

Der erste Bericht über versuchte Nitrirung der α-Säure findet sich in den Annalen der Chemie und Pharm. CLII. pag. 200., wo Prof. Beilstein in Gemeinschaft mit Kuhlberg darüber mittheilt:

„Um nitrirte Dichlorbenzoësäure darzustellen, haben wir sowohl Dichlorbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure, als auch Dichlortoluol-Trichlorid nitrirt, ohne indessen das Gewünschte erreicht zu haben.“

Die Analyse des Baryumsalzes ergab das auffallende Resultat, dass ihre Zusammensetzung derjenigen des monochlornitrobenzoësauren Baryums entsprach.

Es hatte sich demnach beim Nitriren von α-Dichlorbenzoësäure ein Derivat einer **einfach** gechlorten Benzoësäure gebildet.

Diese Thatsache war um so auffallender, als die Trichlorbenzoësäure von dieser leichten Spaltbarkeit Nichts zeigte.

Ferner erwähnt Dr. Lotz, [1]) dass er die β-Dichlorbenzoësäure einer Nitrirung mit Salpeter und Schwefelsäure unterworfen, und auf diese Weise eine Monochlornitrobenzoësäure erhalten habe. —

Zuletzt berichtet noch Dr. A. Thiel,[2]) dass er β-Dichlorbenzoësäure mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt habe, dass die angewendete β-Säure aber unverändert wieder hervorgegangen sei.

Die Angaben über diese früheren Untersuchungen waren also interessant genug um sie nochmals einem eingehenden Studium zu unterwerfen, besonders da die früheren Arbeiten keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen konnten.

Ehe ich jedoch auf die Beschreibung der von mir angestellten Versuche eingehe, muss ich die Darstellung der α- und β-Dichlorbenzoësäure etwas näher besprechen, besonders da meine Herstellungsmethoden und Resultate von den bisher bekannten zum Theil ganz wesentlich abweichen.

---

[1]) Freib. Diss. 1874. pag. 29.
[2]) Freib. Diss. 1874. pag. 28.

α-Dichlorbenzoësäure.

100 Theile Benzotrichlorid wurden mit 5 Theilen Jod versetzt, dann unter mässigem Erwärmen ein trockener Chlorstrom 72 Stunden lang fortgesetzt eingeleitet.

Das auf diese Weise erhaltene Product, wurde dann mit verd. Salpetersäure einige Stunden gekocht, hierauf in kaltes Wasser gegossen.

Am Boden des Glasgefässes zeigte sich alsbald eine ölig aussehende Substanz, die ich von der überstehenden Flüssigkeit trennte und dann mit Natronlauge und Wasser längere Zeit kochte. Nun wurde abfiltrirt, und mit conc. Salzsäure die gechlorte Säure aus ihrer Salzlösung ausgefällt. Der beim Behandeln mit Natronlauge nicht gelöste, auf dem Filter gebliebene Rückstand wurde nochmals mit Natronlauge und Wasser ausgekocht, und die Lösung wie oben behandelt.

Die auf diese Weise erhaltene rohe Säure wurde nun aus heissem Wasser so lange umkrystallisirt, bis die Krystalle nur noch ein matt gelbes Aussehen hatten.

Eine kleine Portion davon wurde zwischen Filtrirpapier gut abgepresst, getrocknet u. s. w.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure war bei 200—203° C. Unter dem Mikroskop konnte man deutlich ein Gemenge verschiedener Säuren erkennen.

Um nun die entstandenen Chlorirungsstufen aus diesem Gemenge rein darzustellen, wurde dasselbe mit Wasser und reinem kohlensauren Baryt gekocht, und dann die Lösungen der Barytsalze vom unveränderten Baryumcarbonat heiss abfiltrirt und eingedampft.

Den abfiltrirten Baryt kochte ich noch einige mal mit Wasser aus, filtrirte ab und vereinigte dann die verschiedenen Portionen. Bei einem ersten Versuche wurde das nochmalige Auskochen des Baryts übersehen, und auf diese Weise ging der grösste Theil der Säuren verloren.

Das zuerst sich ausscheidende Salz bildete kurze feine Nadeln.

Die Analyse dieses Salzes ergab nach dem Trocknen:

I. 0,2428 grm. Subst. ergaben 0,1033 grm. $BaSO_4$ = 0,0673 grm. Ba.

II. 0,3935 grm. Subst. ergaben 0,1697 grm. $BaSO_4$ = 0,0997 grm. Ba.

Gefunden:

I	II
25,01 % Ba.	25,36 % Ba.

Es erfordert aber dichlorbenzoësaurer Baryt 26,49 % Ba.

Trichlorbenzoësaurer Baryt 23,37 % Ba.

Der Schmelzpunkt der aus diesem Barytsalz abgeschiedenen Säure lag bei 197—199° C. (uncorr.)

Die von der ersten Krystallisation abfiltrirte Mutterlauge dampfte ich weiter ein: Es bildeten sich der ersten Krystallisation ähnliche kleine Nadeln, deren Analyse 25,68 % Baryum ergaben: Schmelzpunkt der daraus ausgeschiedenen Säure 197—201° C.

Nun vereinigte ich die beiden Salze aus erster und zweiter Krystallisation, löste in Wasser und fällte die gechlorte Säure mit verd. Salzsäure aus, filtrirte ab etc. Die erhaltene Säure kochte ich dann kurze Zeit mit sehr wenig Wasser, filtrirte nach dem Erkalten wieder ab und stellte dann nochmals das Baryt-Salz dar.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab nun:

0,3792 grm. Substanz lieferten 0,1711 grm. $BaSO_4$ = 0,1006 grm. Ba, oder

Gefunden = 26,52 % Baryum.

Der Schmelzpunkt der diesem Salz zu Grunde liegenden Säure ergab sich zu 201° C. — (uncorr.)

Die von der zweiten Krystallisation erhaltene Mutterlauge, dampfte ich weiter ein u. s. w.

Die Analyse des als dritte Krystallfraction erhaltenen Salzes ergab:

0,6250 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,2822 grm. $BaSO_4 = 0{,}1659$ grm. Ba, oder

Gefunden = 26,54% Baryum.

Die daraus abgeschiedene, gereinigte und umkrystallisirte Säure hatte den Schmelzpunkt 201° C. (uncorr.)

Die vierte und letzte Krystallisation ergab grosse kugelige Warzen, deren Analyse die folgenden Resultate ergab:

0,1765 grm. wasserfreie Substanz lieferte 0,0698 grm. $BaSO_4 = 0{,}0410$ grm. Ba, oder

Gefunden = 23,25% Baryum.

Der Schmelzpunkt der aus diesen Fractionen ausgeschiedenen, mehrmals umkrystallisirten und gereinigten Säure war 203° C., welcher der Trichlorbenzoësäure entspricht, deren Chloratome die Stellung

$$C_6H_2 \begin{cases} 1.\ COOH \\ 3.\ Cl \\ 4.\ Cl \\ 5.\ Cl \end{cases}$$

zu einander haben.

Darstellung der β-Dichlorbenzoësäure.

Zur Darstellung der β-Säure bediente ich mich zuerst des von Claus und Pfeiffer[1]) angegebenen Verfahrens der Chlorirung von Benzoësäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Es gelang mir jedoch nicht immer, dabei grössere Posten der β-Säure zu erhalten, da dieselbe unter Umständen nur nebenbei und in geringer Menge entsteht und dann nur durch sehr zeitraubende Manipulationen aus den verschiedenen Gemengen rein zu erhalten ist.

Eine gute Ausbeute an β-Säure erhält man jedoch nach folgender Methode:

1½ Theil Benzoësäure werden mit 60 Theilen Wasser und 10 Theilen conc. Salzsäure erwärmt, und dann in kleinen Portionen eine wässerige Lösung von chlorsaurem Kali eingetragen. Diese Operation wird drei Tage lang fortgesetzt, wobei etwa 4 Theile chlorsaures Kali verwendet werden. Sobald die Chlorentwicklung etwas nachlässt, werden noch 5 Theile conc. Salzsäure zugegeben. Nach dem Erkalten der ausgeschiedenen krystallinischen Substanz wird abfiltrirt und die anhängende Salzsäure durch Auswaschen entfernt. Die gechlorten Säuren werden aus heissem Wasser umkrystallisirt, und dann mit reinem kohlensauren Baryt neutralisirt.

Die von der ausgeschiedenen Säure, wie erwähnt, abfiltrirte, salzsaure Flüssigkeit wird etwas eingedampft und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt.

Die nach Abheben und Verdunsten des Chloroform erhaltene kleine Portion Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 120° C., welcher der gewöhnlichen Benzoësäure zukommt. —

[1]) Berliner Bericht V, p. 658; VI, p. 722; — vergl. auch Pfeiffer, Inaug. Dissert. 1872.

Das zum Auswaschen der gechlorten Hauptsubstanz verwendete Wasser wurde gesammelt, mit etwas Natronlauge versetzt, und sehr weit eingedampft, dann nach dem Erkalten die gechlorte Säure mit conc. Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 137° C., welcher der Orthochlorbenzoësäure entspricht. —

Das an Baryt gebundene Hauptprodukt der Chlorirung war inzwischen der Krystallisation überlassen worden.

1. Krystallisation.

Zuerst schieden sich feine, ziemlich lange Nadeln aus, die stark durch das aus dem nebenbei gebildeten Tetrachlorchinon entstandenen Barytsalz der Chloranilsäure gefärbt waren.

Die Analysen des wasserfreien Baryumsalzes der gechlorten Säure ergaben:

1. 0,4489 grm. lieferten 0,2299 grm. $BaSO_4$ = 0,1351 grm. Ba.
2. 0,2710 grm. lieferten 0,1385 grm. $BaSO_4$ = 0,0814 grm. Ba.

Gefunden:

I.	II.
30,11% Ba.	30,05% Ba.

Dieses stimmt auf die Zusammensetzung von monochlorbenzoësaurem Baryt, dessen Formel:

$(C_7H_4ClO_2)_2Ba$. 30,58% Ba. verlangt.

Die zu Grunde liegende Säure ist in der That Metachlorbenzoësäure.

---

2. Krystallisation.

Bei weiterem Eindampfen der vom auskrystallisirten metachlorbenzoësauren Baryt abfiltrirten Lösung, erhielt

ich der ersten Krystallisation ganz ähnliche feine lange Nadeln, deren Analysen ergaben:

1. 0,7028 grm. wasserfreie Substanz lieferten 0,3614 grm. $BaSO_4$=0,2125 grm. Ba

2. 0,3800 grm. wasserfreie Substanz lieferten 0,1898 grm. $BaSO_4$=0,1115 grm. Ba.

3. 0,3657 grm. wasserfreie Substanz lieferten 0,1830 grm. $BaSO_4$=0,1076 grm. Ba.

Gefunden:

I.	II.	III.
29,38%	29,36%	29,42%

Also auch diese Krystallisation ist fast reiner metachlorbenzoësaurer Baryt.

---

3. Krystallisation.

Die von der 2. Krystallisation abfiltrirte Mutterlauge lieferte nach weiterem Eindampfen lose zusammenhängende kleine concentrisch gruppirte Nadeln, die entfernt an eine warzenähnliche Form erinnerten.

Die Analyse der wasserfreien Barytsalze ergaben:

1. 0,6592 grm. Substanz lieferten 0,3104 grm. $BaSO_4$ = 0,1825 grm. Ba.

2. 0,3500 grm. Substanz lieferten 0,1660 grm. $BaSO_4$ = 0,0978 grm. Ba.

3. 0,7197 grm. Substanz lieferten 0,3415 grm. $BaSO_4$ = 0,2007 grm. Ba.

4. 0,3328 grm. Substanz lieferten 0,1583 grm. $BaSO_4$ = 0,0930 grm. Ba.

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.
27,68%	27,88%	27,90%	27,96%

Claus und Pfeiffer fanden bei ihrem Verfahren in der 3. Krystallisation

I.	II.
26,24% Ba.	26,20% Ba.

Ich bemerke dieses desshalb, weil Claus und Pfeiffer dieses Baryt-Salz als aus kugeligen Warzen bestehend beschreiben, eine Form, die ja meine Salze ihrer Zusammensetzung wegen wohl nicht angenommen hatten, die ich aber später, als ich reine Salze hatte, übereinstimmend antraf. —

Die nach weiterem Eindampfen der betreffenden Mutterlaugen nach und nach erhaltenen ferneren Krystallfractionen ergaben nachstehende Analysen:

4. Krystallisation.

1. 0,1975 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,0910 grm. $BaSO_4$ = 0,0535 grm. Ba.

2. 0,5528 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,2568 grm. $BaSO_4$ = 0,1509 grm. Ba.

Gefunden:

I.	II.
27,09% Ba.	27,31% Ba.

5. Krystallisation.

1. 0,2865 grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1330 grm. $BaSO_4$ = 0,0782 grm. Ba.

2. 0,1962 grm. wasserfreies Salz lieferten 0,0915 grm. $BaSO_4$ = 0,0538 grm. Ba.

Gefunden:

I.	II.
27,29% Ba.	27,42%. Ba.

6. Krystallisation.

1. 0,2833 grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1300 grm. $BaSO_4$ = 0,0764 grm. Ba.

2. 0,3510 grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1603 grm. $BaSO_4 = 0{,}0942$ grm. Ba.

Gefunden:

I.	II.
26,98% Ba.	26,85%. B.

7. Krystallisation.

1. 0,2637 grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1203 grm. $BaSO_4 = 0{,}0707$ grm. Ba.

2. 0,2625 grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1196 grm. $BaSO_4 = 0{,}0703$ grm. Ba.

Gefunden:

I.	II.
26,81% Ba.	26,86% Ba.

8. Krystallisation.

1. 0,3490 grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1596 grm. $BaSO_4 = 0{,}0938$ grm. Ba.

2. 0,2813 grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1284 grm. $BaSO_4 = 0{,}1754$ grm. Ba.

Gefunden:

I.	II.
26,80% Ba.	26,83% Ba.

9. Krystallisation.

1. 0,3623 grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1650 grm. $BaSO_4 = 0{,}0970$ grm. Ba.

2. 0,4681 grm. wasserfreies Salz lieferten 0,2131 grm. $BaSO_4 = 0{,}1252$ grm. Ba.

Gefunden:

I.	II.
26,78% Ba.	26,76% Ba.

Nun erfordert aber
Monochlorbenzoësaurer Baryt = 30,58% Baryum,
Dichlorbenzoësaurer Baryt = 26,49% Baryum.

Es waren demnach sämmtliche durch fractionirte Krystallisation erhaltenen Salze Gemenge von monochlor- und dichlor-benzoësaurem Baryum.

Dem gegenüber stehen die Angaben von Pfeiffer[1]), welcher bei der 4. Krystallisation nur 23,37% und 23,12% Baryum gefunden hatte, einen Baryumgehalt, den der Trichlorbenzoësaure Baryt erfordert. —

Es geht daraus hervor, dass bei der Chlorirung der Benzoësäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure selbst geringfügig erscheinende Aenderungen des Verfahrens ganz wesentlich andere Resultate ergeben.

Sämmtliche bei der 3. bis incl. 9. Krystallisation erhaltenen Barytsalze wurden jetzt wieder vereinigt und in Wasser unter Erwärmen vollständig gelöst, mit verd. Salzsäure zerlegt, und die wieder erhaltene gechlorte Säure abfiltrirt. In einem geräumigen Kolben wurde hierauf das Säuregemisch mit sehr wenig heissem Wasser geschüttelt, nach dem Erkalten wieder abfiltrirt und die Säure nochmals an Baryt gebunden.

Die Bestimmung der Base ergab nun für die einzelnen Krystallfractionen folgende Resultate:

1. Krystallisation.

1. 0,4695 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,2126 grm. $BaSO_4$ = 0,1250 grm. Ba.

2. 0,4246 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,1926 grm. $BaSO_4$ = 0,1132 grm. Ba.

2. Krystallisation.

3. 0,5299 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,2396 grm. $BaSO_4$ = 0,1408 grm. Ba.

[1]) Pfeiffer: Inaug. Dissert. 1872. p. 8.

4. 0,1690 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,0765 grm. $BaSO_4 = 0{,}0449$ grm. Ba.

3. Krystallisation.

5. 0,2935 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,1335 grm. $BaSO_4 = 0{,}0784$ grm. Ba.

6. 0,3756 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,1708 grm. $BaSO_4$ 0,1004 grm. Ba.

Gefunden:

I.	II.	III.
26,62%.	26,67%.	26,58%.
IV.	V.	VI.
26,61%.	26,74.	26,73.

Die Trennung der Monochlorbenzoësäure von der β-Dichlorbenzoësäure war also noch keine vollständige.

Die in den obigen 5 Krystallisationen erhaltenen Salze wurden desshalb wieder vereinigt, in Wasser vollständig gelöst, und die Säure mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt und abfiltrirt. Die gechlorte Säure, nachdem sie nochmals mit sehr wenig heissem Wasser durchgeschüttelt, nach dem Erkalten abfiltrirt und an Baryt gebunden war, lieferte nun ein Barytsalz, dessen einzelne Krystallfractionen schliesslich nachstehende Analysen ergaben:

1. Krystallisation.

1. 0,3109 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,1401 grm. $BaSO_4 = 0{,}0823$ grm. Ba.

2. 0,2338 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,1053 grm. $BaSO_4 = 0{,}0619$ grm. Ba.

2. Krystallisation.

3. 0,2155 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,0965 grm. $BaSO_4 = 0{,}0567$ grm. Ba.

4. 0,1627 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,0728 grm. $BaSO_4 = 0{,}0428$ grm. Ba.

3. Krystallisation.

5. 0,4927 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,2221 grm. $BaSO_4 = 0{,}1305$ grm. Ba.

6. 0,3155 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,1415 grm. $BaSO_4 = 0{,}0831$ grm. Ba.

Berechnet auf

$(C_7 H_3 Cl_2 O_2)_2 Ba = 26{,}49\%$ Ba.

Gefunden:

I.	II.	III.
26,49%.	26,48%.	26,33%.
IV.	V.	VI.
26,32%.	26,50%.	26,37%.

Die so endlich rein erhaltenen dichlorbenzoësauren Salze wurden in Wasser gelöst, die gechlorte Säure mit verd. Salzsäure aus ihrer Bindung ausgeschieden und zuletzt aus heissem Wasser nochmals umkrystallisirt.

Aus der heiss concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt die β-Dichlorbenzoësäure beim Erkalten in feinen, weichen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt genau bei 156° C. (uncorr.).

Es war bisher immer noch sehr fraglich, ob bei der Chlorirung der Benzoësäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure ausser der α- und β-Dichlorbenzoësäure nicht noch andere isomere Säuren nebenbei entstehen.

Die Schmelzpunkte geben in diesem Falle durchaus keinen sicheren Anhaltspunkt, da schon die geringsten selbst durch eine Analyse nicht mehr nachweisbaren Spuren einer Verunreinigung den Schmelzpunkt in einer Weise verändern, dass eine solche Bestimmung eine im höchsten Grade unzuverlässige ist. So ist z. B. im Handbuche von Beilstein der Schmelzpunkt für die β-Dichlorbenzoësäure bei 150° C. angegeben, während es

gar keinem Zweifel unterliegt, dass derselbe 156° C. ist.

Ich hatte selbst verschiedentlich gechlorte Säuren mit den Schmelzpunkten 145° C. bis 150° C. in Händen, die aber erst nach unzähligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 156° C. annahmen.

Es wäre daher auch immerhin nicht unmöglich, dass die von Lellmann und Klotz aus Dichlortoluol dargestellte Dichlorbenzoësäure mit dem Schmelzpunkt 158° C. identisch ist mit der von Claus und Pfeifer aus chlorsaurem Kali und Salzsäure dargestellten Dichlorbenzoësäure mit dem Schmelzpunkt 156° C.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus wandte ich mich an den Docenten an der Universität zu Tübingen Herrn Dr. E. Lellmann, um ihn um Überlassung der neuen drei isomeren Dichlorbenzoësäuren zu bitten, um event. die nöthigen Vergleiche mit der α- und β-Säure anstellen zu können. Sein Mitarbeiter Herr Dr. E. Klotz hatte denn auch die Gefälligkeit, mir von den gewünschten isomeren Säuren je eine kleine Portion zugehen zu lassen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Die 6 isomeren Dichlorbenzoësäuren unterscheiden sich in ihrem Äusseren fast gar nicht von einander. Ich stellte desshalb aus den von Lellmann und Klotz erhaltenen Säuren die Barytsalze dar, welche sich ganz wesentlich von den Salzen der α- und β-Säure unterscheiden, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass dieselben mit keinem identisch sind.

Ich war nun auch in der Lage, sämmtliche andere Barytsalze, die aus Säuren mit zweifelhaftem Schmelzpunkt hervorgingen, untereinander zu vergleichen, und festzustellen, dass bei der Chlorirung der Benzoësäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure nur α- und β-Dichlorbenzoësäure entsteht. —

Um die Stellung der Chloratome in der β-Dichlorbenzoësäure zu ergründen, wurden 3 Röhren mit je $1^1/_2$ grm. Säure mit conc. Schwefelsäure (3 Vol. engl. Schwefelsäure zu: 2 Vol. Wasser) eingeschmolzen und 3 Tage lang auf 220—250° C. erhitzt, wobei jedoch beim Öffnen der Röhren ein Entweichen von Kohlensäure und ein Geruch nach Dichlorbenzol nicht wahrgenommen werden konnte.

Beim Destilliren der Röhreninhalte mit Wasserdampf ging ein fester Körper über, der sich aber bei näherer Untersuchung als unveränderte β-Dichlorbenzoësäure documentirte.

In weiteren Versuchen wurde nun mit concentrirter Schwefelsäure operirt und 3 Tage lang bis auf 300° C. erhitzt.

Die angewandte Substanz blieb jedoch auch hier unverändert.

Dieses Verhalten der β-Dichlorbenzoësäure entspricht ganz demjenigen der von Lellmann und Klotz dargestellten 1. 3. 5 Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 182,5° C.

Den genannten Herren war es mit dieser Säure auch nicht gelungen, die Carboxylgruppe abzuspalten.[1]) Uebrigens will E. Lellmann ein ähnliches Verhalten für verschiedene Verbindungen der Metareihe beobachtet haben.[2])

Da auf diesem Weg ein experimenteller Beweis für die Stellung der Chloratome in der β-Säure nicht erbracht werden konnte, musste ein anderes Verfahren eingeschlagen werden.

1 Theil Barytsalz wurde mit 20 Theilen Aetzkalk innig gemischt, und dieses Gemisch in einem Verbrennungsrohr zur trocknen Destillation erhitzt.

[1]) Vergl. Klotz: Tüb. Inaug.-Diss. 1886.
[2]) Berliner Ber. XVII. 2720.

Durch Condensation der sich entwickelnden Dämpfe wurde ein Oel gewonnen, das den Geruch von gechlorten Benzolen zeigte. Zur näheren Definition wurde es mit Salpetersäure in das Nitroprodukt verwandelt, und da der Schmelzpunkt dieser Substanz sich zu 45° C. ergab, welcher dem Nitroderivat des Orthodichlorbenzol's zusteht, so wäre damit die Constitution der β-Dichlorbenzoësäure (v.-) o-Dichlorbenzoësäure als der folgenden Formel entsprechend:

$$C_6 H_3 \begin{cases} 1.\ COOH \\ 2.\ Cl \\ 3.\ Cl. \end{cases}$$

bestimmt.

Die bei der Chlorirung der Benzoësäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Säuren wurden, wie bereits angegeben, an Baryt gebunden und auf diese Weise die Trennung der schwer löslichen Salze von den leicht löslichen bewerkstelligt.

Die von der ersten und zweiten Fraction gesammelten Barytsalze, welche nur monochlorbenzoësauren Baryt enthielten, sind, nachdem sie in Wasser wieder gelöst und die gechlorte Säure mit verd. Salzsäure ausgeschieden war, einer erneuten Chlorirung unterworfen worden, welche nachstehende Resultate ergeben hat.

Nachdem die nochmals chlorirte Säure passend gereinigt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt war, erhielt ich durch wiederholtes Umkrystallisiren im Grossen und Ganzen 3 Krystallisationsmassen.

1. Fraction

grosse warzenförmige Krystallmassen, welche aus losen zusammenhängenden Nadeln bestanden, die in heissem Wasser sehr schwer löslich waren. Die ausgeschiedene

Säure hatte einen Schmelzpunkt, der bei 187° C. (uncorr.) lag.

2. Fraction

ergab der 1. Fraction ähnliche Krystallnadeln. Nachdem beide Fractionen wieder vereinigt und die Säure ausgeschieden war, wurde dieselbe mit sehr wenig Wasser kurze Zeit gekocht, dann heiss abfiltrirt.

Die in Lösung gegangene Säure hatte ihren Schmelzpunkt bei 137° C. (uncorr.)

Es war also Orthochlorbenzoësäure, welche in Lösung ging.

Der in Wasser schwer lösliche Theil des Säuregemisches zeigte einen Schmelzpunkt von 197—198°, welcher jedoch nach mehrmaligem Umkrystallisiren auf 201° C., den Schmelzpunkt der α-Dichlorbenzoësäure stieg.

Die Analyse des bei 130° getrockneten wasserfreien Barytsalzes ergab:

0,3089 grm. Substanz lieferte 0,1385 grm. $BaSO_4$ = 0,0814 grm. Ba.

Gefunden = 26,36% Baryum.

Berechnet auf $(C_7 H_3 Cl_2 O_2)_2$ Ba. = 26,49% Baryum.

3. Fraktion.

Diese ergab kleine weisse, aus concentrisch gruppirten mikroskopischen Nadeln bestehende kugelige Warzen, welche bei der Analyse ergaben:

0,3464 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,1548 grm. $BaSO_4$ = 0,0910 grm. Ba.

Gefunden = 26,27% Baryum.

Berechnet:

$(C_7 H_3 Cl_2 O_2)_2$ Ba = 26,49% Baryum.

Aus der wässerigen Lösung dieses Baryumsalzes wurde die Säure durch verdünnte Salzsäure abgeschieden,

abfiltrirt etc. und umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt wurde bei 156° C. gefunden, welcher also der β-Dichlorbenzoësäure zukommmt.

Versuche über die Chlorirung der Benzoësäure vermittelst der Chlorüberträger Eisen und Schwefel.

Die Leichtigheit, mit welcher Chlor in die Benzoësäure substituirt werden kann, veranlasste mich, zu versuchen, ob die von Professor C. Willgerodt in Vorschlag gebrachten Überträger, wie **Eisen** und **Schwefel**, die sich bei der Chlorirung anderer Substanzen so gut bewährt haben, auch bei der Benzoësäure Anwendung finden könnten. Diese Versuche versprachen ganz besonders interessante Resultate desshalb, da ganz andere gechlorteBenzoësäuren entstehen konnten, als diejenigen welche mit chlorsaurem Kali und Salzsäure etc. etc. erhalten werden.

In einem ersten Versuche wurde Benzoësäure mit Eisenfeile innig gemischt und längere Zeit ein trockener Chlorstrom eingeleitet. Die Substanz erwärmte sich derart, dass das Glasgefäss zersprang und bei näherer Untersuchung ergab sich, dass die Benzoësäure gänzlich verkohlt war.

In einem zweiten Versuche wurde Benzoësäure mit Eisenfeile innig gemengt und dann mit so viel Chloroform versetzt, bis eben die Substanz bedeckt war; es wurde dann etwa 20 Stunden lang unter Erwärmen der Substanz auf dem Wasserbade Chlor eingeleitet.

Nach beendigter Einleitung von Chlor wurde das Chloroform verjagt, die angewandte Säure in verd. Na-

tronlauge gelöst und vom Eisen abfiltrirt. Das Filtrat ergab mit conc. Salzsäure versetzt die etwa gechlorte Säure, die aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt wurde.

Eine Analyse ergab jedoch, dass nur 1% Chlor substituirt war.

Diese Methode ist daher zur Chlorirung der Benzoësäure nicht zu empfehlen.

In einem dritten Versuche verwendete ich fein vertheilten Schwefel als Chlorüberträger, welcher sich aber als ganz wirkungslos herausstellte.

Eine qualitative Analyse ergab, dass kein Chlor substituirt wurde.

Um nun zu den gewünschten Dichlornitrobenzoësäuren zu gelangen, versuchte ich, um möglichst umfassende Experimente anzustellen, von der Nitrobenzoësäure und der Monochlornitrobenzoësäure auszugehen.

Diese Säuren wurden sowohl mit Eisen und Schwefel im Chlorstrom behandelt, als auch einer anhaltenden Chlorirung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure unterworfen, ohne jedoch die geringste Veränderung zu erleiden.

Nitrirung der α-Dichlorbenzoësäure

vom Schmelzpunkt 201° C.

1. Versuch.

Reine trockene α-Dichlorbenzoësäure löste ich unter Erwärmen in Eisessig und versetzte dann mit der genügenden Menge rauchender Salpetersäure. Das Gemenge wurde 6 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten goss ich die Substanz in wenig kaltes Wasser, filtrirte die ausgeschiedene Säure ab etc. und krystallisirte dann die Säure aus heissem Wasser mehrmals um.

Der Schmelzpunkt der getrockneten und sublimirten Säure war jedoch unverändert bei 201° C. geblieben.

Eine qualitative Analyse ergab keine Stickstoff-Reaction.

2. Versuch.

Reine getrocknete α-Dichlorbenzoësäure wurde mit rauchender Salpetersäure in einem Glaskolben mit hohem aufstehendem Glasrohr mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Erkalten wurde die Substanz in kaltes Wasser gegossen und dann die ausgeschiedene Säure abfiltrirt.

Aus kochendem Wasser umkrystallisirt bildet die Säure ein gelbes Öl, welches selbst nach mehrwöchentlichem Stehen nicht krystallinisch geworden ist.

Durch vorsichtigen Zusatz von so viel kaltem Wasser zu der alkoholischen Lösung bis eine milchige Trübung entstand, konnte die Säure krystallisirt gewonnen werden.

Der Schmelzpunkt war jedoch unverändert bei 201°C. geblieben.

Eine qualitative Analyse ergab keine Stickstoff-Reaction.

3. Versuch.

Reine trockene α-Dichlorbenzoësäure wurde in einem Gemisch von gleichen Raumtheilen Schwefelsäure und conc. Salpetersäure gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt.

Die mit Wasser gefällte und umkrystallisirte Säure wurde dann mit reinem kohlensauren Baryt neutralisirt, die Lösung heiss abfiltirt und eingedampft etc.

Die Analyse des wasserfreien Baryum-Salzes ergab:

0,4352 grm. Substanz lieferte 0,1883 grm. $BaSO_4$ = 0,1107 grm. Ba.

Gefunden = 25,44% Baryum.

Berechnet auf: $(C_7 H_3 Cl (NO_2) O_2)_2 Ba$ = 25,46% Baryum.

Der Schmelzpunkt dieser nitrirten Säure liegt bei 137° C., (uncorr.) welcher der m-Chlor-p-Nitrobenzoësäure entspricht

$$C_6 H_3 \begin{cases} 1. \ COOH \\ 3. \ Cl \\ 4. \ NO_2. \end{cases}$$

Es hat sich demnach beim Nitriren der α-Dichlorbenzoësäure ein Derivat der Meta-Chlorbenzoësäure gebildet, indem das zweite, in Parastellung stehende Chloratom durch die Nitrogruppe verdrängt wird.

Bemerken will ich hier, dass somit meine Resultate mit denen von Beilstein-Kuhlberg (Annalen CLII. 230.) übereinstimmen.

Nitrirung der β-Dichlorbenzoësäure

vom Schmelzpunkt 156°.

1. Versuch.

Reine trockene Dichlorbenzoësäure löste ich in wenig Eisessig, gab eine genügende Menge Salpetersäure zu und erwärmte dann längere Zeit auf dem Wasserbade. Dieser Versuch wurde in einem offenen Kölbchen ausgeführt.

Da keine Einwirkung bemerkbar wurde, verdünnte ich die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser, und nachdem sich die Säure wieder ausgeschieden hatte, wurde abfiltrirt etc. und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der so behandelten Säure war bei 156°, also der der unveränderten β-Dichlorbenzoësäure.

2. Versuch.

Reine trockene β-Dichlorbenzoësäure erwärmte ich mit der genügenden Menge rauchender Salpetersäure 8 Stunden auf dem Wasserbade.

Nach dem Erkalten goss ich die Substanz in kaltes Wasser, filtrirte die ausgeschiedene Säure ab etc. und krystallisirte dieselbe aus heissem Wasser um.

Schmelzpunkt blieb unverändert bei 156° C.

Eine qualitative Analyse ergab keine Stickstoff-Reaction. —

Dieselbe Portion Säure kochte ich dann mit rauchender Salpetersäure.

Es bildete sich nach dem Erkalten ein gelbes Öl, welches sehr schwer zu einer krystallinischen Substanz zu bringen war, aber nach vielen Manipulationen wieder die unveränderte β-Dichlorbenzoësäure ergab.

3. Versuch.

Reine trockene β-Dichlorbenzoësäure löste ich in conc. Schwefelsäure, gab dann in kleinen Portionen unter Erwärmen fein vertheilten Salpeter zu. Das Gemenge befand sich in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Stopfen mit hohem Glasrohr.

Nach weiterem mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Substanz nach dem Erkalten in Wasser gegossen, in welchem die gechlorte Säure ein gelbes Öl bildete, welches nicht krystallinisch wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war etc., nahm die Substanz ein der Benzoësäure ähnliches Aussehen an.

Der Schmelzpunkt lag bei 153° C. (uncorr.)

Eine qualitative Analyse ergab keine Stickstoff-Reaction.

4. Versuch.

Reine trockene β-Dichlorbenzoësäure löste ich unter Erwärmen in conc. Schwefelsäure, gab dann in kleinen Portionen genügende Menge pulverisirtes salpetersaures Natron zu.

Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Substanz auf dem Luftbade einige Zeit gekocht und nach dem Erkalten in Wasser gegossen.

Nach längerem Stehen filtrirte ich die ausgeschiedene Säure ab etc., und krystallisirte aus heissem Wasser um, wobei sich während des Erkaltens sofort ein gelbes Öl bildete.

Das Öl wurde in Ammoniak gelöst und die beim Eindampfen gebildeten gelben Krusten wieder in Wasser gelöst.

Da die fragl. Chlornitrobenzoësäure sich mit Salzsäure nicht aus ihrer Lösung ausscheiden liess, schüttelte ich die ganze saure Flüssigkeit mit Äther aus.

Nach dem Abheben und Verdunsten des Äthers wurde die wiedererhaltene Säure mit heissem Wasser behandelt, wobei sie wieder das gelbe Öl bildete.

Dasselbe wurde nun mit Natronlauge neutralisirt und die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft.

Die Substanz wurde hierauf wieder in wenig heissem Wasser gelöst, abfiltrirt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und dann die ganze Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt.

Die nach dem Verdunsten der abgehobenen aetherischen Schicht erhaltenen Krystallkrusten presste ich zwischen Filtrirpapier ab und löste sie wieder in Alkohol.

Die nun erhaltene krystallinische Substanz wurde in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich aber nunmehr kein Öl und auch sonst keine Substanz aus.

Die erst nach mehrwöchentlichem Stehen erhaltenen kleinen Nadeln wurden noch mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt lag bei 135° C. (uncorr.)

Eine qualitative Analyse ergab eine bemerkbare Stickstoff-Reaction.

5. Versuch.

Reine trockene β-Dichlorbenzoësäure erwärmte ich zunächst mit rauchender Salpetersäure mehrere Stunden lang und fügte dann etwas Schwefelsäure zu, wobei eine lebhafte Reaction bemerkbar wurde.

Nach dem Erkalten goss ich die Flüssigkeit in kaltes Wasser und, da sich Nichts ausschied, so schüttelte ich mit Äther aus.

Nach dem Abheben und Verdunsten des Äthers wurde die Substanz, wie oben beschrieben, behandelt etc. und umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt der Säure war ebenfalls 135° C. (uncorr.)

6. Versuch.

Reine trockene β-Dichlorbenzoësäure wurde in einem Gemisch gleicher Volumina concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure unter Erwärmen gelöst und auf dem Wasserbade mehrere Stunden weiter erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Säure mit Wasser gefällt, abfiltrirt etc. und an Baryt gebunden.

Die nitrirte Säure wurde dann aus dem Barytsalz mit verd. Salzsäure wieder ausgeschieden, abfiltrirt etc. und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Auf diese Weise ist vermieden worden, dass die Säure unter heissem Wasser ein Öl bildete.

Der Schmelzpunkt derselben war 136° C. (uncorr.)

Auch die Analysen dieser Säure führen zu der Formel einer Monochlornitrobenzoësäure.

Analytische Belege.

I. Chlorbestimmung der Säure.

0,8440 grm. der Säure ergab 0,590 grm. Ag. Cl., = 0,1459 grm. Cl.

Gefunden = 17,28% Cl.

Berechnet auf $C_6 H_3 Cl (NO_2) COOH$ = 17,61% Cl.

II. Stickstoffbestimmung der Säure.

0,5000 grm. nitrirte β-Säure ergaben 26,5 CC. N. bei 16° C. und 735 mm. Druck.

Gefunden = 7,01% N.

Berechnet auf $C_6 H_3 Cl (NO_2) COOH$ = 6,94% N.

III. Bestimmung des Barytsalzes.

0,4186 grm. wasserfreies Barytsalz lieferte 0,1821 grm. $BaSO_4$ = 0,1070 gr. Ba.

Gefunden = 25,57% Ba.

Berechnet auf $C_6 H_3 Cl (NO_2) COOH$ = 25,46% Ba.

---

7. Versuch.

Reine trockene β-Dichlorbenzoësäure wurde mit gleichen Raumtheilen conc. Schwefelsäure und Salpetersäure genau wie bei Versuch 6. behandelt und die entweichenden Gase in reine chlorfreie Ätzbaryt Lösung eingeleitet.

Nach beendigter Operation wurde die vorgelegte Barytlösung filtrirt, mit reiner chlorfreier Salpetersäure angesäuert und dann mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt.

Es zeigte sich eine starke Chlorreaction.

Die Constitution der sechs isomeren Dichlorbenzoësäuren kann nunmehr als festgestellt betrachtet werden, deren Bezeichnung in Zusammenstellung die folgende ist:

1.

Ortho-Meta-Dichlorbenzoësäure.

$$C_6H_3\begin{cases}1.\ COOH\\2.\ Cl\\3\ .Cl.\end{cases}$$

Schmelzpunkt 156° C.

2.

Ortho-Para-Dichlorbenzoësäure.

$$C_6H_3\begin{cases}1.\ COOH\\2.\ Cl\\4.\ Cl.\end{cases}$$

Schmelzpunkt 158° C.

3.

Ortho-Allometa-Dichlorbenzoësäure.

$$C_6H_3\begin{cases}1.\ COO\\2.\ Cl\\5.\ Cl.\end{cases}$$

Schmelzpunkt 153° C.

4.

Diortho-Dichlorbenzoësäure.

$$C_6H_3\begin{cases}1.\ COOH\\2\ Cl\\6.\ Cl.\end{cases}$$

Schmelzpunkt 126° C.

5.

Meta-Para-Dichlorbenzoësäure.

$$C_6H_3\begin{cases}1.\ COOH\\3.\ Cl\\4.\ Cl.\end{cases}$$

Schmelzpunkt 201° C.

6.

Dimeta-Dichlorbenzoësäure.

$$C_6H_3\begin{cases}1.\ COOH\\3.\ Cl\\5.\ Cl.\end{cases}$$

Schmelzpunkt 182,5° C.

Darstellung einer Dichlornitrobenzoësäure aus der Meta-Para-Dichlorbenzoësäure.

vom Schmelzpunkt 201° C.

5 Theile ganz reine Meta-Para-Dichlorbenzoësäure wurden mit wenig heissem Wasser zu einem Brei angerührt und mehrere Stunden stehen gelassen.

Alsdann wurde die Flüssigkeit abgesaugt und die gechlorte Säure zwischen Filtrirpapier wenig abgepresst, sodass sie immer noch mässig feucht blieb. Die Substanz wurde dann in einen Glaskolben mit langem aufrecht stehendem Rohr gebracht, ferner 200 grm. rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52. zugegeben, das Gemisch gut umgeschüttelt und 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Die gechlorte Säure löste sich in der erwärmten Salpetersäure leicht auf und blieb auch nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte in Lösung. Nach weiterem siebenstündigem Erwärmen wurden 50 grm. concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen zugegeben, dann längere Zeit gut durchgeschüttelt und 4 Stunden weiter erwärmt. Nach zwölfstündigem Stehen hatte die Flüssigkeit ein matt gelbes Aussehen, die Säure war jedoch in Lösung geblieben.

Nachdem mit Wasser verdünnt und etwas eingedampft war, bildeten sich nach weiterem zwölfstündigem Stehen kleine gelbe Nadeln. Es wurde abfiltrirt und die Mutterlauge weiter eingedampft.

Die verschiedenen Portionen, welche auf diese Art gewonnen waren, wurden vereinigt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Da die Säure unter heissem Wasser ein Öl bildete, wurde etwas Alkohol zugesetzt, einige Zeit gekocht und die nun erhaltene Lösung abfiltrirt. Nach dem Erkalten erhielt ich die Säure als krystallinische Substanz wieder.

Dieselbe wurde nun mit reinem kohlensauren Baryt gesättigt, die Lösung des Barytsalzes vom unveränderten kohlensauren Baryt heiss abfiltrirt und eingedampft.

Das Barytsalz ist in Wasser sehr schwer löslich und bildet nur unansehnliche kleine Nadeln.

Die Analysen ergaben:

I.

0,4332 grm. lufttrockenes Salz verloren, bei 130° C. getrocknet, 0,0146 grm. Wasser, und es lieferten 0,4186 grm. wasserfreies Salz 0,1614 grm. Baryumsulfat = 0,0949 grm. Ba.

II.

0,3103 grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1195 grm. $BaSO_4$ = 0,0702 grm. Ba.

Also gefunden:

1.	2.
22,67% Ba.	22,64% Ba.

Diese Zahlen stimmen auf die Zusammensetzung eines nitrodichlorbenzoësauren Barytsalzes, denn es verlangt die Formel:

$(C_7 H_2 Cl_2 (NO_2) O_2)_2 Ba$ = 22,57% Baryum.

Der gefundene Gehalt an Krystallwasser im Betrag von 3,3 % entspricht 1 Mol. H_2O., denn es verlangt die Formel:

$(C_7 H_3 Cl_2 NO_2)_2 Ba + 1 H_2 O$

2,87 % H_2O.

Zur Reindarstellung der Dichlornitrobenzoësäure wurde das auf beschriebene Weise erhaltene Baryumsalz verwandt.

Aus der wässrigen Lösung desselben wurde die Säure durch verdünnte Salzsäure abgeschieden, abfiltrirt und zwischen Filtrirpapier ausgepresst.

Die Säure wurde dann zur Reinigung noch mit wenig Wasser und Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, verdunsten gelassen und die zurückbleibende Säure aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Aus der heiss concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt die Dichlornitrobenzoësäure in kleinen feinen Nadeln. Im reinen Zustand schmilzt sie nicht unter Wasser. Sie ist in Äther leicht, in Alkohol etwas weniger und in Wasser sehr leicht löslich.

Sie lässt sich unzersetzt sublimiren, verflüchtigt sich aber mit den Wasserdämpfen nicht.

Der Schmelzpunkt der aus der Meta-Para-Dichlorbenzoësäure entstandenen Dichlornitrobenzoësäure liegt bei 160° C. (uncorr.)

Chlorbestimmung.

0,1210 grm. nitrirte Säure lieferte 0,1451 grm. Ag. Cl. = 0,0358 grm. Cl.

Gefunden = 29,66% Chlor.

Berechnet auf

$C_6 H_2 Cl_2 (NO_2) COOH$ = 30,08% Chlor.

Stickstoffbestimmung.

0,2412 grm. nitrirte Säure ergab 12,3 cc. N bei 11° C. und 740 mm. B.

Gefunden = 6,02% Stickstoff.

Berechnet auf

$C_6 H_2 Cl_2 (NO_2) COOH$ = 5,93% Stickstoff.

Darstellung der Dichlornitrobenzoësäure aus der Ortho-Meta-Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 156° C.

5 Theile ganz reine Dichlorbenzoësäure wurden mit wenig heissem Wasser zu einem Brei angerührt und mehrere Stunden stehen gelassen.

Alsdann wurde die Flüssigkeit abgesaugt, die gechlorte Säure zwischen Filtrirpapier wenig abgepresst, sodass sie immer noch etwas feucht blieb, in einen Glaskolben mit langem aufrecht stehendem Rohr gebracht und 200 Theile rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 zugegeben. Hierauf wurde das Gemenge gut umgeschüttelt und 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Die Substanz blieb nach zwölfstündigem Stehen vollständig in Lösung.

Nach weiterem siebenstündigem Erwärmen wurden in kleinen Portionen unter Umschütteln 50 Theile conc. Schwefelsäure zugegeben und nochmals 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Bald nach Zugabe der Schwe-

felsäure wurde das Gemenge milchig getrübt und nach 12stündigem Stehen in der Kälte schieden sich lange feine glänzende Nadeln aus.

Die nitrirte Säure wurde hierauf in kaltes Wasser gegossen und nach dem Erkalten abfiltrirt.

Dieselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in vielem heissem Wasser wenig löslich,

Sie bildet in reinem Zustand unter kochendem Wasser kein Öl.

Die auf die beschriebene Weise erhaltene nitrirte Säure wurde mit Wasser und reinem kohlensauren Baryt gekocht, die Lösung heiss abfiltrirt, der Rückstand nochmals ausgekocht, abfiltrirt und beide Filtrate vereinigt und eingedampft.

So schwer löslich die freie Säure in heissem Wasser ist, so leicht löslich ist ihre Baryumverbindung, so dass bis auf den vierten Theil des ursprünglichen Volumens eingedampft werden musste, bis Krystallisation erfolgte.

Das Baryumsalz krystallisirt aus heisser concentrirter wässeriger Lösung beim Erkalten in kleinen gelblichen, aus concentrisch gruppierten mikroskopischen Nadeln bestehenden abgeplatteten linsenförmigen Warzen, entfernt an die kugeligen Warzen der Baryumverbindung der Muttersubstanz erinnernd.

Die Analysen derselben ergaben:

0,3763 grm. lufttrockenes Salz verlor bei 150° C. 0,0393 grm. Wasser.

0,5345 grm. wasserfreies Salz gab 0,2040 grm. Baryumsulfat = 0,1199 grm. Ba.

0,1590 grm. wasserfreies Salz gab 0,0602 grm. Baryumsulfat = 0,0358 grm. Ba.

Hieraus folgt die Zusammensetzung eines dichlornitrobenzoësauren Barytsalzes mit 4 Mol. Wasser, denn es verlangt die Formel:

$(C_7 H_2 Cl_2 (NO_2) O_2)_2 Ba + 4 H_2 O.$

10,60% $H_2 O$ und 22,57% Baryum.

Gefunden:

10,44% $H_2 O$. 22,44% Ba. 22.26% Ba.

Aus der wässerigen Lösung des Baryumsalzes wurde die Dichlornitrobenzoësäure durch verdünnte Salzsäure abgeschieden, abfiltrirt und zwischen Filtrirpapier ausgepresst. Die Säure wurde dann aus kochendem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, mehrmals umkrystallisirt und nach dem Erkalten abfiltrirt.

Aus der heiss concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt diese Dichlornitrobenzoësäure in kleinen Blättchen, die unzersetzt sublimiren und dabei prächtige glasglänzende prismatische Krystalle bilden.

Die β-Dichlornitrobenzoësäure verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen nicht wahrnehmbar und ist in Aether besser wie in Alkohol löslich.

Sie schmilzt nicht unter kochendem Wasser. —

Ihr Schmelzpunkt liegt ziemlich constant bei 214° C. (uncorr.)

Chlorbestimmung.

0,1588 grm. Dichlornitrobenzoësäure lieferten 0,1914 grm. Chlorsilber = 0,0473 grm. Cl.

Gefunden 29,81% Cl.

Berechnet auf $C_6 H_2 Cl_2 (NO_2) COOH$ = 30,08% Cl.

Stickstoffbestimmung.

0,2172 grm. nitrirte Säure ergab 11,6 cc. N. bei 15° C. und 734 mm. Druck = 6,15% Stickstoff.

Berechnet 5,93% Stickstoff.

In einem weiteren Versuche wurde die Nitrirung der β-Dichlorbenzoësäure in kürzerer Zeit zu beendigen gesucht.

Es zeigte sich aber, dass die angegebene Zeit eingehalten werden muss, wenn die Nitrirung eine vollständige werden soll. Eine Baryumbestimmung des dargestellten wasserfreien Salzes ergab:

0,4914 grm. Substanz lieferte 0,1814 grm. Baryum-Sulfat = 0,1066 grm. Ba.

Also gefunden 23,48% Ba.

Berechnet auf $C_6 H_2 Cl_2 (NO_2) O_2 COOH$ = 22,57% Ba.

Es war demnach noch ein Theil der Dichlorbenzoësäure nicht in das Nitroprodukt übergeführt worden.

Der Vollständigkeit halber führe ich noch an, wie auch auf anderem Wege die Nitrirung der β-Dichlorbenzoësäure bewerkstelligt werden kann.

5 Theile reine trockene β-Säure wurden in ein erkaltetes Gemisch von 150 grm. krystallisirter Schwefelsäure und 100 grm. conc. Salpetersäure eingetragen, gut umgeschüttelt und 2 Tage in der Kälte stehen gelassen.

Hierauf wurde 10 Stunden auf dem Luftbade bis auf 50° C., dann weitere 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Substanz in dem Säuregemisch vollständig gelöst war.

Nach zwölfstündigem Stehen zeigten sich dieselben langen feinen Nadeln wie bei dem früheren Versuch (pag. 35). Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigten diese den Schmelzpunkt 215° C. (uncorr.)

Bestimmung des Baryumsalzes.

0,3253 grm. wasserfreies Barytsalz lieferte 0,1256 grm. Baryum-Sulfat = 0,0738 grm. Ba.

Gefunden = 22,70% Ba.

$(C_7 H_2 Cl_2 (NO_2) O_2)_2 Ba$ = 22,57% Ba.

Zuletzt muss ich noch mit ein paar Worten auf die Dichlornitrobenzoësäure zu sprechen kommen, über welche Otto[1]) berichtet, die er durch Behandeln von Dichlorben-

[1]) Annalen CXXII pag. 149.

zoësäure mit rauchender Salpetersäure erhalten haben will, und zwar als ein Oel, welches selbst nach längerem Stehen nicht erstarren wollte.

Gestützt auf vorliegende Untersuchungen glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, dass Otto keine nitrirte Dichlorbenzoësäure erhalten hatte.

Die Dichlorbenzoësäuren bilden bei geringer Verunreinigung unter heissem Wasser leicht ein Öl, und bleiben beim Behandeln mit einfacher rauchender Salpetersäure unverändert.

Da Otto weder analytische Belege noch eine Schmelzpunkt-Angabe seiner angeblich nitrirten Säure erbracht hat, so ist von seiner Arbeit in der Literatur bisher auch weiter keine Notiz genommen worden.

Höher-substituirte Derivate der α- und β-Dichlorbenzoësäuren.

Beilstein und Kuhlberg[1]) hatten s. Zt. durch Kochen der α-Dichlorbenzoësäure (Schm. 201 °) mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalk etc. eine Trichlorbenzoësäure erhalten, für welche der Schmelzpunkt 163 °C. und die Stellung der Chloratome in der Säure

1 : 2 : 4 : 6 oder

$$C_6H_2\begin{cases}1.\ COOH\\2.\ Cl\\4.\ Cl\\6.\ Cl.\end{cases}$$

angegeben ist.

Diese Angabe beruht aber entschieden auf einem Versehen der genannten Chemiker, da ihnen die Konstitution der α-Dichlorbenzoësäure bekannt war, und nicht anzunehmen ist, dass sie der Meinung gewesen sind, dass sich bei der weiteren Chlorirung der α-Säure ein Chloratom von der Metastellung ablösen und in eine Orthostelle wandern würde.

Eine Trichlorbenzoësäure mit der Stellung 1 : 2 : 4 : 6 kann aus der α-Säure 1 : 3 : 4 nicht gut entstehen, wohl aber die drei anderen isomeren Säuren:

1 : 3 : 4 : 5. Schmelzpunkt 203 °.
1 : 3 : 4 : 6. Schmelzpunkt (?).
oder 1 : 2 : 3 : 4. Schmelzpunkt (?).

$$C_6H_2\begin{cases}1.\ COOH\\3.\ Cl\\4.\ Cl\\5.\ Cl.\end{cases}\qquad C_6H_2\begin{cases}1.\ COOH\\3.\ Cl\\4.\ C\\6.\ Cl.\end{cases}\qquad C_6H_2\begin{cases}1.\ COOH\\2.\ Cl\\3.\ Cl\\4.\ Cl.\end{cases}$$

[1]) Annalen der Chemie und Pharmac. 152, pag. 245.

Da es von besonderem Interesse war, zu erforschen, welche höhersubstituirten Derivate aus der α- und der β-Dichlorbenzoësäure entstehen, wurden dieselben einer weiteren energischen Chlorirung unterworfen.

I. Versuch.

Je 1 Theil der reinen α- und der β-Dichlorbenzoësäure wurden mit 50 Theilen Wasser und 10 Theilen conc. Salzsäure erwärmt und dann in kleinen Portionen je eine wässerige Lösung von 4 Theilen chlorsaurem Kali eingetragen, was 2 Tage in Anspruch nahm.

Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt und dieselbe Procedur mit den ausgeschiedenen Säuren noch einmal wiederholt.

Die gechlorten Säuren wurden, nachdem sie passend gereinigt waren, an Baryt gebunden, die Lösungen heiss abfiltrirt und die Filtrate eingedampft. Die Baryumbestimmungen der verschiedenen Krystallisationen ergaben aber, dass beide isomeren Säuren unverändert geblieben waren.

1) **Barytsalz aus der α-Dichlorbenzoësäure.**

0,2222 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,1010 grm. Baryum-Sulfat = 0,0059 grm. Ba.

2) **Barytsalz aus der β-Dichlorbenzoësäure.**

0,4297 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,1923 grm. Baryum-Sulfat = 0,1130 grm. Ba.

Gefunden:

1.(α)	2.(β)
26,70% Ba.	26,31% Ba.

Berechnet auf

$(C_7 H_3 Cl_2 O_2)_2 Ba = 26,49\%$.

II. Versuch.

α- und β-Dichlorbenzoësäure wurden in zwei verschiedenen Kölbchen mit einer concentrirten Chlorkalk-

lösung längere Zeit in gelindem Sieden erhalten. Die neutrale Lösung wurde mit Salzsäure versetzt etc. und die gechlorten Säuren abfiltrirt, umkrystallisirt etc.

Chlorbestimmung.

α-Säure.

0,3520 grm. Substanz ergab 0,5541 grm. Chlorsilber = 0,1370 grm. Cl.

β-Säure.

0,3045 grm. Substanz ergab 0,4652 grm. Chlorsilber = 0,1150 grm. Cl.

Gefunden:

Chlorirte α-Säure = 38,92% Cl.
Chlorirte β-Säure = 37,76% Cl.

Berechnet auf

Dichlorbenzoësäure = 37,16% Cl.
Trichlorbenzoësäure = 47,23% Cl.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Umwandlung der α- und β-Dichlorbenzoësäuren in Trichlorbenzoësäuren weit schwieriger ist, als diejenige der Benzoësäure in dichlorirte Derivate, und dass die Ausbeute in keinem Verhältniss zur verwendeten Zeit steht.

Ich versuchte daher auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen.

III. Versuch.

Je 3,5 grm. α- und β-Dichlorbenzoësäure wurden mit je 3 grm. Braunstein und 30 grm. roher Salzsäure in zwei Röhren eingeschmolzen, und 2 Tage auf 150° C. erhitzt.

Der Inhalt der Röhren wurde jeder für sich dann in wenig Wasser gegossen, die geschmolzenen Säuren abfiltrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Nach Abheben und Verdunsten der ätherischen Lösungen wurden die einzelnen Portionen unter Erwärmen in Ammoniak gelöst, die entstandenen Lösungen abfiltrirt

und die gechlorten Säuren mit verd. Salzsäure wieder ausgeschieden, ausgewaschen und mit reinem kohlensauren Baryt gesättigt.

Baryum-Bestimmung in der gechlorten α-Säure.

1. 0,2223 grm. Substanz lieferte 0,0950 grm. Baryum-Sulfat = 0,0558 grm. Ba.

Gechlorte β-Säure.

2. 0,1500 grm. Substanz lieferte 0,0656 grm. Baryum-Sulfat = 0,0385 grm. Ba.

Gefunden:

1.	2.
25,12% Ba.	25,71% Ba.

Berechnet

auf Dichlorbenzoësauren Baryt = 26,49% Ba
auf Trichlorbenzoësauren Baryt = 23,37% Ba.

Es waren demnach wiederum nur kleine Posten der Trichlorbenzoësäure entstanden, die kaum zu einer Analyse reichten.

In den folgenden Versuchen wurde desshalb mit Braunstein und rauchender Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 operirt. Beim Zuschmelzen der Glasröhren ergab sich jedoch sofort eine so starke Chlorentwicklung, dass der Druck im Rohre hinreichte, um die zu einer langen Spitze ausgezogenen Röhre immer wieder aufzublasen.

Um diesem vorzubeugen, wurde in die schwer schmelzbaren Glasröhren zuerst die berechnete Menge Braunstein, darauf die gechlorte Säure geschüttet und dann das Rohr zu einer Kapillare ausgezogen.

Diese wurde mit einer Glasröhre verbunden, in dessen Mitte eine Glaskugel angeblasen, die wieder in ein kürzeres Bohr endete, das mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht war. Nachdem die Luft aus den

Röhren ausgesaugt, wurde die rauchende Salzsäure eingefüllt, die rasch an ihren Bestimmungsort gelangte.

Die Kapillare konnte nun sofort ohne den geringsten Chlorverlust und sonstige Nebenwirkungen zugeschmolzen werden.

Trichlorbenzoësäure aus α-Dichlorbenzoësäure

vom Schm. 201° C.

In 4 schwer schmelzbaren Glasröhren wurde je 2 grm. α-Säure mit 3 grm. Braunstein und 40 grm. rauchender Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 auf die beschriebene Weise eingeschmolzen und $2^1/_2$ Tag bis auf 180° C erhitzt. Der Inhalt der Röhren wurde in wenig Wasser geleert, abfiltrirt und die geschmolzene Säure wenig ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt, und nach dem Abheben und Verdunsten des Aethers wurden beide Portionen vereinigt, unter Erwärmen in Ammoniak gelöst, abfiltrirt und mit Salzsäure die gechlorte Säure wieder ausgeschieden, abfiltrirt etc. und an Baryt gebunden. —

Das Baryumsalz krystallisirte aus heissem Wasser in gesättigter Lösung in feinen kleinen Nadeln.

Die Analyse desselben ergab: 0,4624 grm. lufttrockenes Salz verlor auf 150° C. erhitzt 0,042 grm. Wasser.

0,1444 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,0574 grm. Baryum Sulfat = 0,0337 grm. Baryum.

Gefunden

Baryum = 23.37 %

H_2O = 9.08 %.

Berechnet auf:

$(C_7H_2Cl_3O_2)_2Ba$ = 23.37 % Ba

und für 4 Mol. Krystallwasser

9.90 % H_2O.

Das Baryumsalz wurde wieder in Wasser gelöst, die gechlorte Säure mit verd. Salzsäure ausgeschieden, abfiltrirt und aus heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, umkrystallisirt.

Diese Trichlorbenzoësäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Wasser, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich.

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, und sublimirt unzersetzt in feinen langen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170° C. (uncorr.)

Chlorbestimmung.

1. 0,2834 grm. Substanz ergab 0,5362 grm. Chlorsilber = 0,1326 grm. Cl.

2. 0,1300 grm. Substanz ergab 0,2460 grm. Chlorsilber = 0,0608 grm. Cl.

Gefunden

1.	2.
46,75 % Cl.	46,76 % Cl.

Berechnet

für $C_7H_3Cl_3O_2$ = 47.23 % Chlor

Eine Trichlorbenzoësäure aus der β-Dichlorbenzoësäure konnte ich leider nur in so geringer Menge erhalten, dass dieselbe zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte.

Tetrachlorbenzoësäure

aus α- und β-Dichlorbenzoësäure.

Je 2 grm. α- und β-Säure wurde mit 4,5 grm. Braunstein und 40 grm. rauchender Salzsäure vom spez. Gewicht

1,19 in sechs schwer schmelzbaren Röhren eingeschmolzen, und $2^1/_2$ Tag auf 180—200° erhitzt.

Der Inhalt der Röhren wurde dann in wenig Wasser gegossen, abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Abheben und Verdunsten des Aethers wurden die erhaltenen Produkte getrennt jedes für sich unter Erwärmen in Ammoniak gelöst.

Nachdem die gechlorten Säuren mit verd. Salzsäure aus den filtrirten Ammoniaklösungen wieder ausgeschieden und passend gereinigt waren, wurden dieselben an Baryt gebunden.

Die auf diese Weise erhaltenen Barytsalze der weiter gechlorten α- und β-Dichlorbenzoësäure sahen ganz gleich aus, sie bildeten sehr schöne zu kleinen Sternchen gruppirte Nadeln, die aber an der Luft bald verwitterten.

Die Bestimmungen der Base ergab:

α-Säure:

1. 0,1545 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,0525 grm. $BaSO_4$ = 0,0308 grm. Ba.

β-Säure:

2. 0,2589 grm. wasserfreies Salz lieferte 0,0872 grm. $BaSO_4$ = 0,0512 grm. Ba.

Also gefunden.

1.	2.
19.99 % Ba.	19.80 % Ba.

Berechnet auf:

$(C_7HCl_4O_2)_2Ba$ = 20.91 % Baryum.

Da beide Analysen, welche mit der grössten Genauigkeit ausgeführt wurden, zu wenig Baryum ergaben, so vermuthete ich, dass noch Derivate höher gechlorter Säuren vorhanden seien.

Die Baryt-Salze wurden daher wieder in Wasser gelöst und die gechlorten Producte mit verd. Salzsäure ausgeschieden.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt ergaben die Abkömmlinge der α- und β-Dichlorbenzoësäure den identischen Schmelzpunkt 182—183° C. (uncorr.)

Die Säuren wurden nochmals mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die Barytsalze zur Krystallisation gebracht.

Die Analysen ergaben nun:

1. 0,3045 grm. Substanz lieferte 0,1068 grm. Baryum-Sulfat = 0,0627 grm. Ba.

2. 0,2127 grm. Substanz lieferte 0,0764 grm. Baryum-Sulfat = 0,0449 grm. Ba.

Gefunden.

1.	2.
20.62 % Ba.	21.12 % Ba.

Berechnet auf $(C_7HCl_4O_2)_2Ba$ = 20.91 %.

Bestimmung des Krystallwassers.

0,2287 grm. Substanz verlor bei 150° C. 0,207 grm. H_2O,

Gefunden 9.05 % H_2O.

Es berechnen sich 8.77 % H_2O für $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Die Formel des Tetrachlorbenzoësauren Baryums ist demnach:

$$(C_7HCl_4O_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O.$$

Die freien Säuren erhielten nach mehrmaligem Umkrystallisiren den gemeinschaftlichen Schmelzpunkt

165° C. (uncorr.)

Es war demnach das Barytsalz der beigemischten höher gechlorten Säure mit höherem Schmelzpunkt in Lösung geblieben, ohne dass es mir gelungen ist, dieselbe aus diesem Präparat zu isoliren.

Im folgenden Versuche wurde auf diese Säure ein besonderes Augenmerk gerichtet, was ein höchst interessantes Ergebniss hatte.

Pentachlorbenzoësäure.

In 3 Röhren von schwer schmelzbarem Glase wurden je 2 grm. β-Dichlorbenzoësäure mit 4,5 grm. Braunstein und 50 cc. rauchender Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 eingeschmolzen und 3 Tage auf 240—50 ° C. erhitzt.

Die Substanz wurde hierauf in wenig Wasser geleert abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abheben und Verdunsten des Aethers wurden die Portionen vereinigt, in Ammoniak unter Erwärmen gelöst, die Lösung abfiltrirt, die gechlorte Säure mit verd. Salzsäure wieder ausgeschieden und passend gereinigt.

Bei der ausserordentlich leichten Löslichkeit dieses Derivates selbst in kaltem Wasser musste das Product, um es von der anhaftenden Salzsäure zu befreien, mit Aether und wenig Wasser ausgeschüttelt werden, was mehrmals wiederholt wurde, nachdem die in den Aether gegangene gechlorte Säure jeweils abgehoben war.

Die so gereinigte Säure hatte den Schmelzpunkt bei 179 bis 180 ° C. (uncorr.)

Dieselbe wurde nun mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die Lösung heiss abfiltrirt und vorsichtig eingedampft. Die zuerst ausgeschiedenen zwei Krystallisationen enthielten noch wesentliche Mengen Tetrachlorbenzoësäure.

Die Barytsalze der ersten und zweiten Krystallisation wurden desshalb wieder in Wasser gelöst, und die gechlorte Säure mit verdünnter Salzsäure ausgeschieden. Hierauf wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit von der Substanz vollständig abgesaugt, und diese zwischen Filtrirpapier gut abgepresst. Um die letzten Spuren der anhaftenden Salzsäure zu entfernen, wurde die gechlorte Säure mit wenig Wasser und Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Abheben und Verdunsten des Aethers erhaltene

Substanz wurde mit sehr wenig heissem Wasser behandelt und der nicht gelöste Theil der Säure sofort wieder abfiltrirt.

Diese Operation ist noch einige Male wiederholt worden.

Auf diese Weise konnte die vollständige Trennung der Tetrachlorbenzoësäure von der Pentachlorbenzoësäure, die sich eben nur durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser von einander unterscheiden, ausgeführt werden.

Der Schmelzpunkt der schwerer löslichen Säure war 165° C. (uncorr.), welcher wie bereits angegeben der Tetrachlorbenzoësäure zusteht.

Der in die wässerige Lösung gegangene Theil der gechlorten Säure wurde durch Eindampfen dieser Lösung und Stehenlassen über Schwefelsäure krystallisirt erhalten. Beim Umkrystallisiren bildeten sich aus der heiss concentrirten wässrigen Lösung feine glänzende Blättchen, die sublimirt sich in feine Nadeln verwandeln, deren Schmelzpunkt bei 199—200° C. (uncorr.) liegt. Diese repräsentiren die reine Pentachlorbenzoësäure.

Chlorbestimmung.

1. 0,2941 grm. Substanz ergab 0,7073 grm. Chlorsilber = 0,1749 grm. Cl. = 59,49 % Chlor.

2. 0,3325 grm. Substanz ergab 0,8095 grm. Chlorsilber = 0,2002 grm. Cl. = 60,02% Chlor.

Berechnet auf Pentachlorbenzoësäure

$C_7HCl_5O_2$ = 60.27% Chlor.

Bariumsalz der Pentachlorbenzoësäure aus der dritten Krystallisation erhalten.

Die von der bereits erwähnten zweiten Krystallisation abfiltrirte Mutterlauge wurde vorsichtig weiter eingedampft.

Das Baryumsalz der Pentachlorbenzoësäure krystallisirt aus der wässrigen concentrirten Lösung in prächtigen kleinen sternförmig gruppirten Nadeln, die aber an der Luft bald verwittern, und dann ein Krystallpulver bilden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde das Barytsalz rein erhalten.

Die Analyse desselben ergab:

1. 0,5396 grm. lufttrockenes Salz verlor bei 150° C. 0,0469 grm. Wasser.

Hieraus berechnen sich 8.69% H_2O.

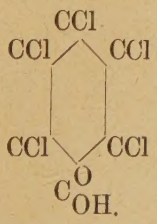
2. 0,4928 grm. wasserfreies Salz gaben 0,1597 grm. Ba. SO. = 0,0939 grm. Ba. Gefunden 19.05% Ba. Berechnet auf $(C_7H\,Cl_5\,O_2)_2\,Ba$:

9.04% H_2O. 18.92% Ba.

Die Formel des pentachlorbenzoësauren Baryts ist demnach:

$$(C_7\,Cl_5\,O_2)_2Ba + 4\,H_2O.$$

Da nunmehr alle vertretbaren Wasserstoffatome der Benzoësäure durch Chlor substituirt sind, so ergiebt sich die Constitution der Pentachlorbenzoësäure von selbst und entspricht dem Bilde.



Ich bemerke noch, dass Beilstein und Kuhlberg Annalen 152 pag. 246) die Existenz der Pentachlorbenzoësäure überhaupt für unwahrscheinlich hielten, da es ihnen s. Zt. nicht gelingen wollte, weder ein Pentachlor-Benzaldehyd noch ein Perchlortoluol darzustellen. Durch vorliegende Arbeit dürfte aber der Pentachlorbenzoësäure zu ihrem Rechte verholfen sein.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Claus, der mir während meiner Studienzeit das regste Interesse und die lebhafteste Theilnahme bewies, und unter dessen steter Einsicht vorliegende Dissertation ausgeführt wurde meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme Pflicht.

Freiburg i. B., August 1886.